

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 2431071 A1

①①

# Offenlegungsschrift 24 31 071

②①

Aktenzeichen:

P 24 31 071.2

②②

Anmeldetag:

28. 6. 74

④③

Offenlegungstag:

15. 1. 76

③①

Unionspriorität:

③② ③③ ③① —

⑤④

Bezeichnung:

Asymmetrische, semipermeable Membranen aus cyclischen Polyharnstoffen

⑦①

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

⑦②

Erfinder:

Knickel, Birger, Dr., 4005 Meerbusch; Rudolph, Hans, Dr., 4150 Krefeld;  
Hocker, Jürgen, Dr.; Lewalter, Jürgen, Dr., 5000 Köln;  
Rosenkranz, Hans-Jürgen, Dr., 4150 Krefeld

DT 2431071 A1

Zentralbereich  
Patente, Marken  
und Lizenzen

E/G/Br

509 Leverkusen. Bayerwerk

27. JUNI 1974

Asymmetrische, semipermeable Membranen aus cyclischen Poly-  
harnstoffen

Asymmetrische, semipermeable Membranen aus Celluloseester und Polyamiden werden seit einiger Zeit erfolgreich zur Entsalzung von Meerwasser, zur Trennung von Stoffgemischen sowie zur Konzentrierung von Fruchtsäften und Molken nach dem Prinzip der Umkehrosmose eingesetzt.

Die Membranen werden nach bekannten Methoden durch Auflösen der Polymeren in Lösungsmittelgemischen unterschiedlicher Flüchtigkeit unter Zusatz von Quellungsmitteln und Porenbildnern durch Ziehen oder Verspritzen der Lösung hergestellt. Die noch feuchten Membranen werden durch teilweises Verdampfen des flüchtigeren Lösungsmittels und anschließendes Koagulieren in einem Fällungsbad asymmetrisch gemacht. Auf diese Weise erhält die fertige Membran eine relativ dünne, aktive Trennschicht auf der dem Fällungsbad direkt ausgesetzten Membranfläche, an die sich ein darunterliegendes poröses Stützgewebe anschließt. Man stellt nach dieser Methode sowohl flache Membranen als auch Hohlfasern her, die unter Druck bei der Umkehrosmose gute Entsalzungs- und Trenneigenschaften für Stoffgemische aufweisen.

In der Technik wurden bisher für die Meerwasserentsalzung nach der Umkehrosmose fast ausschließlich asymmetrische Membranen

- 1 -

Le A 15 843

509883/0817

aus Celluloseester und Polyamiden eingesetzt. Sie besitzen bei einstufigen Entsalzungsanlagen Durchflußraten von 10 - 1000 l/m<sup>2</sup>d entsalztes Wasser bei einem Salzzückhaltevermögen von 90 - 99,9 % bei 40 - 120 atm Betriebsdruck. Die Herstellung solcher hochwirksamer, asymmetrischer Celluloseacetat-Membranen für die Meerwasserentsalzung wird in dem US-Patent 3,133,132 beschrieben. In der deutschen Offenlegungsschrift 1,941,932 wird über asymmetrische Polyamid-Membranen mit ausgezeichneten Trennungseigenschaften berichtet. Die beschriebenen Membranen besitzen jedoch zum Teil nur geringe Hydrolysebeständigkeit, so beispielsweise die Celluloseester-Membranen im sauren und alkalischen Bereich und die Polyamid-Membranen im sauren Bereich bei pH-Werten unterhalb von 4.

Weiterhin sind die Celluloseester-Membranen im allgemeinen gegen hohe Drücke und hohe Temperaturen empfindlich, da dadurch ihre Membraneigenschaften nachteilig und irreversibel verändert werden.

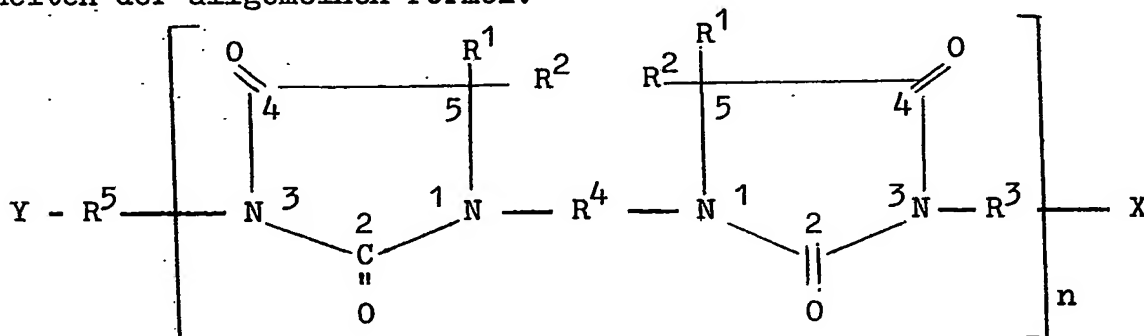
Für einen Einsatz zur Entsalzung warmer und saurer Abwässer sind daher die bekannten Membranen kaum geeignet.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß asymmetrische Membranen aus cyclischen Polyharnstoffen wie Polyhydantoine und Polyparabananate nicht nur hervorragende Eigenschaften für die Entsalzung von Meerwasser, Brackwasser und Abwässer und zur Konzentrierung und Trennung von Stoffgemischen besitzen, sondern auch eine hohe Thermostabilität, Druckempfindlichkeit und Hydrolysebeständigkeit im sauren und alkalischen Bereich, vorzugsweise im stark sauren Milieu bei pH-Werten von 0 bis 4 aufweisen.

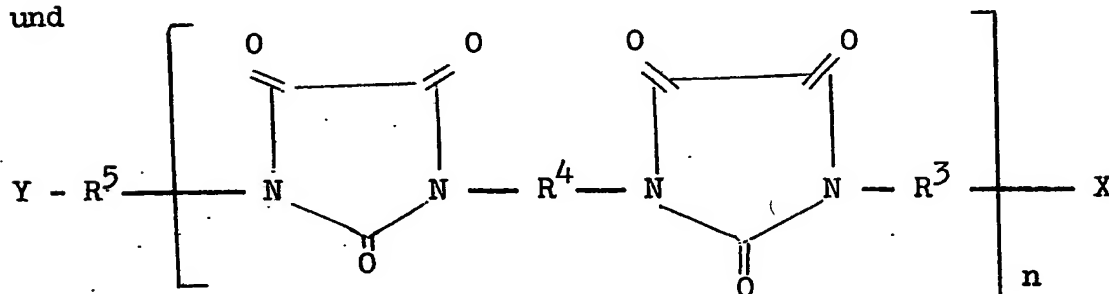
Gegenstand der Erfindung sind daher asymmetrische, semipermeable Membranen aus cyclischen Polyharnstoffen, die sich zur Meerwasserentsalzung und zur Trennung und Konzentration von

3.  
Stoffgemischen im alkalischen und sauren Milieu, besonders jedoch im stark sauren Milieu eignen.

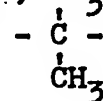
Die Herstellung von Polyhydantoinen wird u.a. in den deutschen Offenlegungsschriften 1,494,443 und 1,570,552 beschrieben, die der Polyparabonate in den deutschen Offenlegungsschriften 1,720,744, 2,003,938 und 1,770,146. Geeignete cyclische Polyharnstoffe sind Verbindungen mit wiederkehrenden Struktureinheiten der allgemeinen Formel:



und

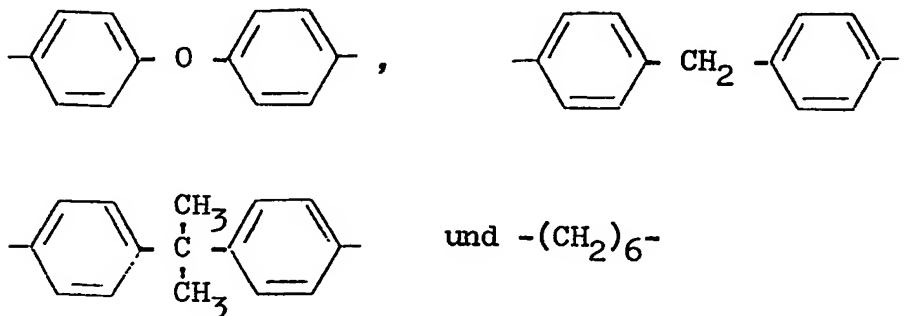


wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, oder zusammen mit dem C-Atom in 5-Stellung, ein Cycloalkylrest mit 5 - 10 C-Atomen, vorzugsweise jedoch C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>-Alkyl sein können und R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>-Alkylen, C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub>-Cycloalkylen, Arylen wie Phenylen und Naphthyl sein können, wobei gegebenenfalls jeder Rest noch einmal mit sich selbst oder mit einem anderen aufgeführten Rest über Brückenglieder wie -O-, -CH<sub>2</sub>-, CH<sub>3</sub>-, -S-,



. 4 .

-SO<sub>2</sub>- oder -CO-Gruppen verbunden sein und Äther, Ester und Säureamidgruppen enthalten kann. Besonders bevorzugte Reste sind



und R<sup>5</sup> eine Bindung oder wie R<sup>3</sup> bzw. R<sup>4</sup> sein kann und X und Y eine Bindung oder unabhängig voneinander Gruppen wie

$\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-C-OR}^6$ ,  $\text{-NH-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-C-OR}^6$ ,  $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-C-NH}_2$  oder  $\text{-OR}^6$  sein können, wobei R<sup>6</sup> = Aryl, Toluyll, C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>-Hydroxyalkyl oder C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>-Alkoxyalkyl ist und n = 2 - 200, vorzugsweise 2 - 150 ist.

Geeignete Lösungsmittel zur Herstellung der erfindungsgemäßen cyclischen Polyharnstoff-Membranen sind vorzugsweise aprotische, hochpolare, hydrophile Lösungsmittel, wie z.B. N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff, N,N,N',N',N'',N''-Hexamethylphosphorsäuretriamid, Tetramethylensulfon, Dioxan, Tetrahydrofuran, Diphenylsulfoxid, und Dimethylsulfoxid. Diese aprotischen, hochpolaren, hydrophilen Lösungsmittel können entweder alleine oder im Gemisch miteinander oder auch im Gemisch mit anderen, weniger polaren Lösungsmitteln, wie z.B. Benzol, Toluol, Chlorbenzol, Methylenchlorid oder Tetrachlorkohlenstoff verwendet werden.

Die Lösungen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Membranen enthalten 5 - 80 Gew.-Teile, vorzugsweise 5 - 30 Gew.-Teile cyclischen Polyharnstoff, sowie 95 - 20 Gew.-Teile, vorzugsweise 95 - 70 Gew.-Teile Lösungsmittel. Weiterhin enthalten

diese Lösungen zur Erzielung hochwirksamer, semipermeabler Membraneigenschaften zusätzlich Porenbildner in einer solchen Menge, daß auf 99,9 - 60 Gew.-Teile, vorzugsweise 95 - 70 Gew.-Teile Polyharnstoff 0,1 - 40 Gew.-Teile, vorzugsweise 5 - 30 Gew.-Teile, Porenbildner verwendet werden.

Geeignete Porenbildner sind Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Oniumsalze wie z.B. Lithiumsalze wie Lithiumchlorid und Lithiumnitrat, Calciumsalze wie Calciumchlorid, Natriumsalze wie Natriumchlorid und Natriumsulfat, Ammoniumsalze wie Ammoniumchlorid und Ammoniumsulfat, Pyridiniumsalze wie Pyridiniumchlorid und Pyridiniumsulfat oder Gemische solcher Salze.

Besonders bevorzugte Porenbildner sind Lithiumchlorid und Lithiumnitrat.

Die erfindungsgemäßen Membranen lassen sich beispielsweise in Form von flachen Membranen in kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Arbeitsweise herstellen. Dazu vergießt man die Lösungen, z.B. in Dicken von 50  $\mu$  bis 1 mm, vorzugsweise von 100  $\mu$  bis 500  $\mu$  zu Filmen, entweder kontinuierlich auf Trommel- oder Bandgießmaschinen oder diskontinuierlich mit einem Filmschlitten auf einer gegenüber dem Lösungsmittel inerten Unterlage, z.B. aus Glas, Metall, Keramik oder Kunststoff. Danach wird das Lösungsmittel partiell im Luft- oder Stickstoffstrom oder unter vermindertem Druck ungefähr 1/2 Min. bis 2 Stunden, vorzugsweise 1/2 Min. bis 60 Min. lang bei Temperaturen von 20 bis 200°C, vorzugsweise von 30 bis 150°C, entfernt.

Weiterhin lassen sich die erfindungsgemäßen Membranen in der Form von Hohlfasern aus der Lösung herstellen. Man kann solche Hohlfasern beispielsweise mit einem in dem belgischen Patent 704,360 beschriebenen Spinneret erzeugen. Dabei wird die Lösung der cyclischen Polyharnstoffe bei Temperaturen z.B. zwischen 80 und 200°C, vorzugsweise zwischen 100 und 150°C durch die

Düsen des Spinnerets zu Hohlfasern gepreßt. Die Hohlfasern werden danach beispielsweise 1/2 bis 60 Min., vorzugsweise 5 bis 30 Min., in einem Stickstoffstrom bei 20 - 200°C, vorzugsweise bei 30 - 150°C, getrocknet.

Die Zufuhr der erforderlichen Verdampfungswärme zur Darstellung der Membranen kann über die Unterlage, die Trommel oder das Band, sowie durch den Luft- bzw. Stickstoffstrom oder durch Kombination von Stickstoffstrom und Unterlage erfolgen. Während der Wärmebehandlung bildet sich die asymmetrische Struktur der Membranen aus. Die noch feuchten Membranen werden anschließend mit Fällmitteln wie Wasser oder aliphatischen Alkoholen mit 1 - 6 C-Atomen wie Methanol, Äthanol, Propanol oder Isopropanol oder Mischungen dieser Fällmittel bei Temperaturen von -30 bis +50°C, vorzugsweise von -15 bis +10°C, behandelt, wobei der Solzustand der Membranen in den Gelzustand übergeht und ihre asymmetrische Struktur gefestigt wird. Die Membranen werden zwischen 10 und 60 Minuten in dem Fällungsbad gehalten. Dabei werden die noch in den Membranen befindlichen Salze und Lösungsmittel durch das Fällungsbad herausgelöst und gleichzeitig durch dieses ersetzt, wobei die Membranen angequollen und hydrophil gemacht werden.

Vorzugsweise wird noch die mechanische Stabilität der Membranen durch eine 1/2 Minuten bis 10 Minuten Behandlung mit warmem Wasser bei einer Temperatur von 30 - 80°C, vorzugsweise 30 - 60°C, erhöht. Durch die thermische Nachbehandlung werden die während der Koagulation der Membran im Fällungsbad zum Teil gebildeten amorphen Bereiche in den Zustand höherer Ordnung übergeführt.

Die Membranen werden nach ihrer Fertigstellung bis zu ihrer Benutzung im Wasser aufbewahrt.

Asymmetrische Membranen, die an der Luft, unter Stickstoff oder im Vakuum getrocknet werden, besitzen nach ihrer Wiederbefeuch-

4.  
tung im Vergleich zu den ständig feucht gehaltenen Membranen nur eine geringe Wasserdurchlässigkeit unter Umkehrosmosebedingungen. Während der Trocknung werden offenbar die günstigen, semipermeablen Trenneigenschaften der asymmetrischen Membran irreversibel zerstört.

Die fertige Membran kann beispielsweise in einer Umkehrosmose-Apparatur bei Drücken bis zu 300 atm getestet werden. Dazu wird die Membran auf ihrer inaktiven Seite mit Filterpapier unterschichtet und auf eine poröse Metallplatte gelegt und eingespannt. An der aktiven Membranoberfläche wird im Umpumpverfahren die Salzlösung vorbeigepumpt. Das durch die Membran hindurchgetretene, entsalzte Wasser wird über einen seitlichen Hahn abgelassen und der Salzgehalt durch Titration bestimmt.

Die Hohlfasermembranen können in einem Permeator, der in dem US-Patent 3,339,341 beschrieben ist, eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Membranen zeigen bei der Meerwasserentsalzung gute Entsalzungseigenschaften bei hohen Durchflußraten. Beispielsweise erreichen die Membranen für eine 3,5 % NaCl-Lösung bei 130 atm Durchflußraten von 30 bis 400 l/m<sup>2</sup>d bei einem Salzurückhaltevermögen von 94 bis 99,99 % NaCl.

Besonders hervorzuheben ist, daß die erfindungsgemäßen Membranen hervorragende Hydrolysebeständigkeit besitzen. Beispielsweise zeigen sie für einen weiten pH-Bereich von pH = 0-9 keine Veränderungen ihrer semipermeablen Membraneigenschaften. Dies erlaubt ihren vielseitigen Einsatz zur Abwasseraufbereitung und Stofftrennung.

Die erfindungsgemäßen Membranen sind thermisch sehr beständig und besitzen eine hervorragende mechanische Stabilität. Beispielsweise verändern sie ihre Membraneigenschaften unter Druckbeanspruchung bis zu 300 atm auch bei längerer Inanspruchnahme nicht merklich.



.8.

Die erfindungsgemäßen Membranen werden daher vorteilhaft zur Meerwasser-, Brackwasser- und Abwasserentsalzung, zur Stofftrennung von Lösungen und zur Konzentrierung von Fruchtsäften und Molken nach dem Prinzip der Umkehrosmose und Ultrafiltration eingesetzt, insbesondere im stark sauren Milieu bei pH-Werten von 0 - 4 und bei erhöhten Temperaturen.

Die in den folgenden Beispielen beschriebenen Membranen wurden in einer Umkehrosmoseapparatur aus V4A-Stahl bei 130 atm getestet. Dabei wurde die Membran mit Filterpapier unterschichtet, mit der inaktiven Seite auf ein poröses Metallfilter gelegt und in die Apparatur eingespannt. An der aktiven Seite der Membran wurde eine 3,5 % NaCl-Lösung in einer Menge von 15 l/h im Kreise vorbeigepumpt. Die für die Entsalzung wirksame Gesamtfläche der Membran betrug  $44 \text{ cm}^2$ . Das durch die Membran hindurchgetretene entsalzte Wasser wurde über einen seitlichen Hahn abgelassen und sein Kochsalzgehalt durch Titration bestimmt.

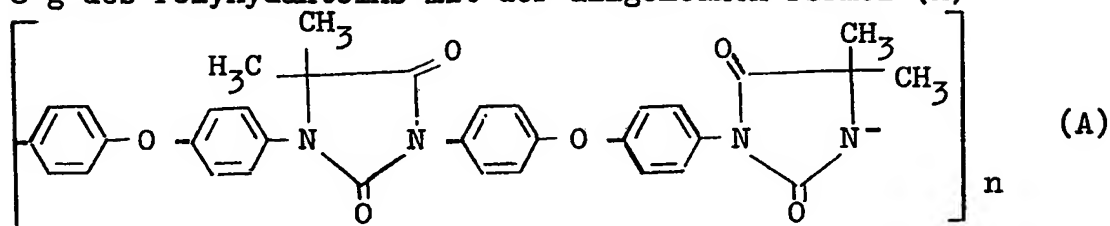
Nach dem Testlauf wurde die Membran auf Fehlstellen untersucht. Dazu wurde sie mit Filterpapier unterlegt, in eine Nutsche eingespannt und mit einer 5 %igen wäßrigen Fuchsinlösung überschichtet. Danach wurde die Farblösung abgesaugt. Wenn nach 1/2 Stunde das unterlegte Filterpapier noch farblos war, besaß die Membran keine Fehlstellen.

Die in den Beispielen angegebenen Werte wurden für Membranen ermittelt, die mindestens 24 Stunden unter den genannten Bedingungen in der Umkehrosmoseapparatur getestet worden waren.

.4.

Beispiel 1

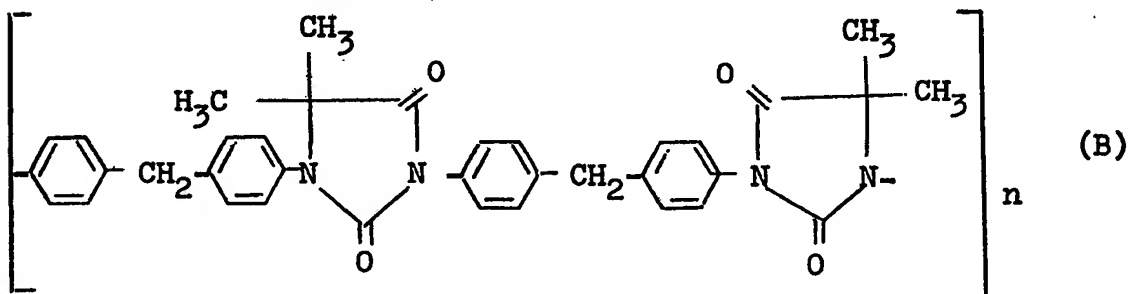
8 g des Polyhydantoin's mit der allgemeinen Formel (A)



wurden in 90 g einer Mischung aus N-Methyl-pyrrolidon und Dimethylacetamid (1 : 1) gelöst und mit 1,6 g Lithiumchlorid versetzt. Die klare Lösung wurde durch eine Drucknutsche filtriert und solange stehengelassen, bis sie blasenfrei war. Von einem Teil dieser Lösung wurde mit einem mechanischen Filmschlitten auf einer Glasplatte ein Film mit einer Dicke von 200  $\mu$  gezogen und danach auf einer Heizplatte bei kräftig bewegtem Stickstoffstrom 10 Minuten bei 60°C angetrocknet. Nach 10 Minuten Abkühlung bei Raumtemperatur wurde der Film mit der Glasplatte in ein Eisbad getaucht und 1/2 Stunde darin aufbewahrt. Der feuchte Film wurde danach in der Umkehrosmoseapparatur getestet. Die Membran zeigte einen Durchfluß von 250 l/m<sup>2</sup>d bei einer Entsalzung von 99,9 % für eine auf pH = 7 eingestellte 3,5 NaCl-Lösung bei 130 atm Betriebsdruck.

Beispiel 2

10 g eines Polyhydantoin's mit der Struktureinheit (B)



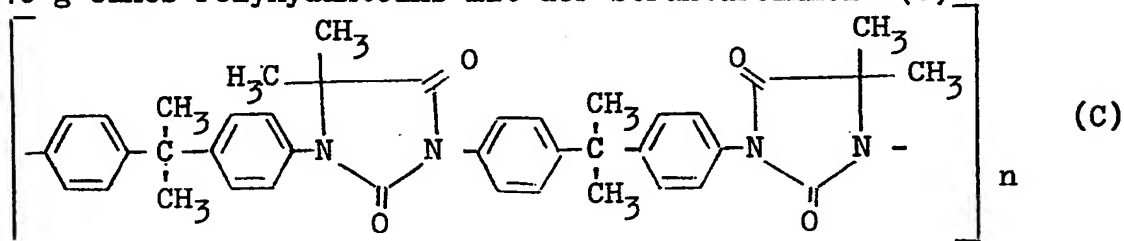
wurden in 88 g N-Methylpyrrolidon gelöst und mit 2 g Lithiumchlorid versetzt. Von der klaren Lösung wurde wie in Beispiel 1 ein 200  $\mu$  dicker Film gezogen und 20 Minuten bei 100°C behan-

• 10 •

delt. Die Membran zeigte einen Durchfluß von  $50 \text{ l/m}^2 \text{ d}$  bei einer Entsalzung von 99,6 %, für eine mit Schwefelsäure auf  $\text{pH} = 0$  eingestellte 3,5 % NaCl-Lösung bei 130 atm.

### Beispiel 3

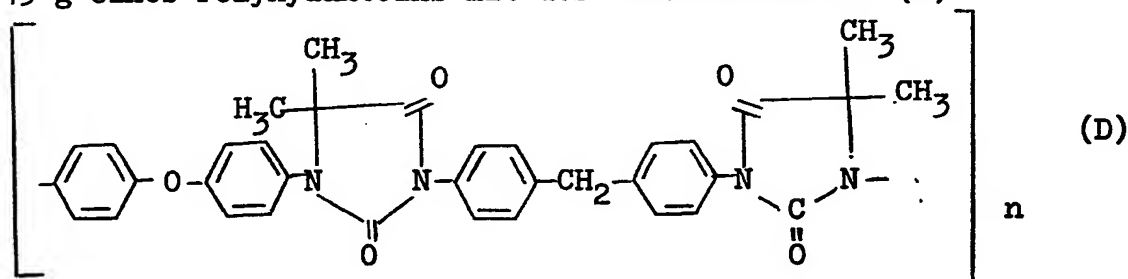
10 g eines Polyhydantoins mit der Struktureinheit (C)



wurden in 88 g N-Methylpyrrolidon gelöst und mit 2 g Lithiumchlorid versetzt. Von der klaren Lösung wurde wie im Beispiel 1 ein  $200 \mu$  dicker Film gezogen und 20 Minuten bei  $70^\circ\text{C}$  behandelt. Die Membran zeigte einen Durchfluß von  $30 \text{ l/m}^2 \text{ d}$  bei einer Entsalzung von 99 % für eine mit Schwefelsäure auf  $\text{pH} = 1$  eingestellte 3,5 % NaCl-Lösung bei 130 atm.

### Beispiel 4

15 g eines Polyhydantoins mit der Struktureinheit (D)

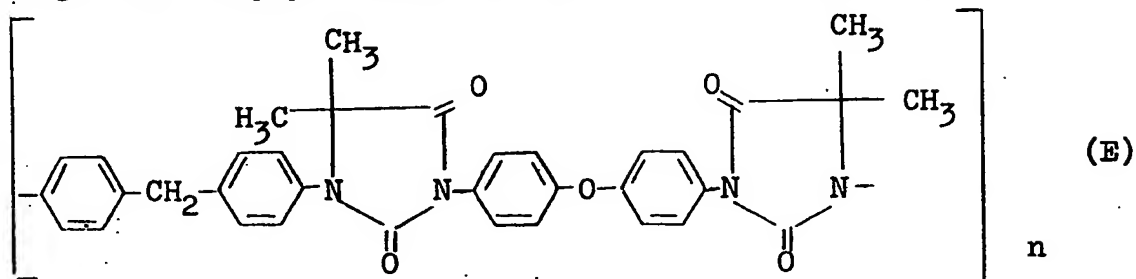


wurden in 82 g N-Methylpyrrolidon gelöst und mit 3 g Lithiumchlorid versetzt. Von der klaren Lösung wurde, wie in Beispiel 1 ein  $300 \mu$  dicker Film gezogen und 20 Minuten bei  $90^\circ\text{C}$  behandelt. Die Membran zeigte einen Durchfluß von  $110 \text{ l/m}^2 \text{ d}$  bei einer Entsalzung von 98 % für eine mit Salzsäure auf  $\text{pH} = 2$  eingestellte 3,5 % NaCl-Lösung.

Beispiel 5

• 11.

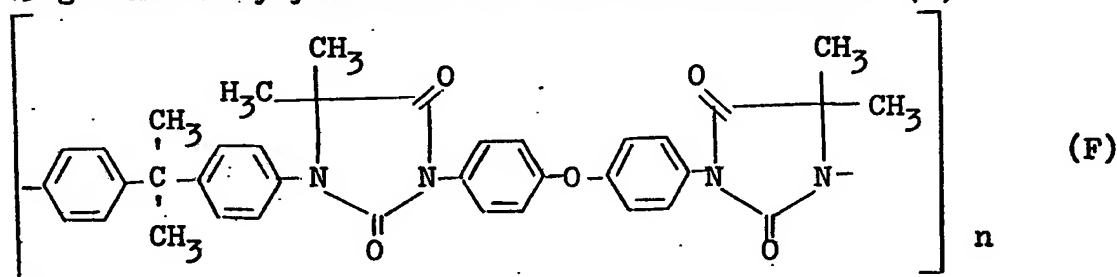
15 g eines Polyhydantoins mit der Struktureinheit (E)



wurden in 82 g N-Methylpyrrolidon gelöst und mit 3 g Lithiumchlorid versetzt. Von der Lösung wurde, wie in Beispiel 1, ein 300  $\mu$  dicker Film gezogen und 20 Minuten bei 70°C behandelt. Die Membran zeigte einen Durchfluß von 90 l/m<sup>2</sup> d bei einer Entsalzung von 97,5 % für eine mit Salzsäure auf pH = 1 eingestellte 3,5 % NaCl-Lösung.

Beispiel 6

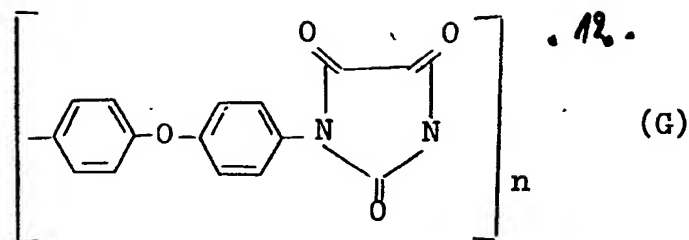
15 g eines Polyhydantoins mit der Struktureinheit (F)



wurden in 82 g N-Methylpyrrolidon gelöst und mit 3 g Lithiumchlorid versetzt. Von der Lösung wurde, wie in Beispiel 1, ein 300  $\mu$  dicker Film gezogen und 20 Minuten bei 100°C behandelt. Die Membran zeigte einen Durchfluß von 70 l/m<sup>2</sup> d bei einer Entsalzung von 99,1 % für eine mit Schwefelsäure auf pH = 0 eingestellte 3,5 % NaCl-Lösung

Beispiel 7

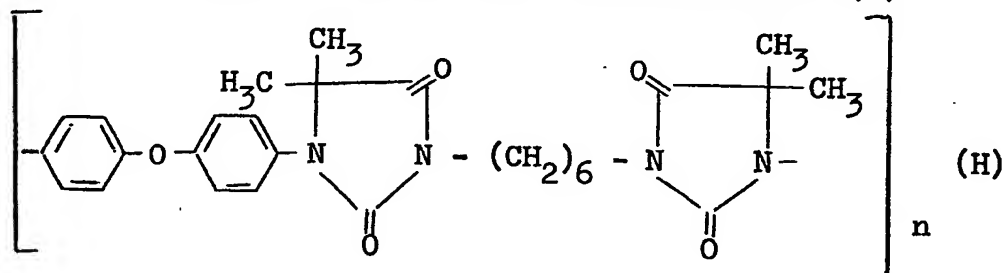
10 g eines Gemisches aus 150 g des Polyhydantoins mit der Struktureinheit (A) und 15 g des Polyparabanates mit der Struktureinheit (G)



wurden in 88 g N-Methylpyrrolidon gelöst und mit 2 g Lithiumchlorid versetzt. Von der Lösung wurde, wie im Beispiel 1, ein 300  $\mu$  dicker Film gezogen und 20 Minuten bei 80°C behandelt. Die Membran zeigt einen Durchfluß von 130 l/m<sup>2</sup> d bei einer Entsalzung von 99,2 % für eine auf pH = 7 eingestellte 3,5 % NaCl-Lösung bei 130 atm Betriebsdruck.

### Beispiel 8

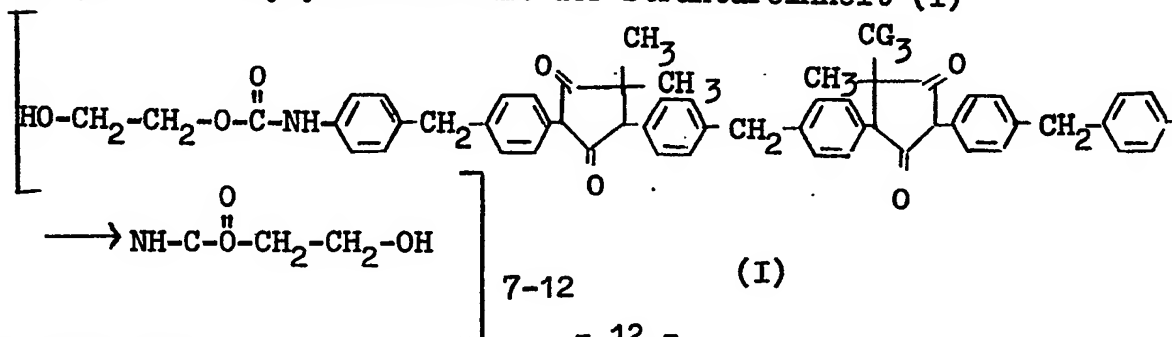
15 g des Polyhydantoints mit der Struktureinheit (H)



wurden in 83 g N-Methylpyrrolidon gelöst und mit 2 g Lithiumchlorid versetzt. Von der Lösung wurde, wie im Beispiel 1, ein 200  $\mu$  dicker Film gezogen und 10 Minuten bei 90°C behandelt. Die Membran zeigt einen Durchfluß von 90 l/m<sup>2</sup> d bei einer Entsalzung von 98,5 % für eine mit Salzsäure auf pH = 4 eingestellte 3,5 % NaCl-Lösung bei 130 atm.

### Beispiel 9

10 g eines Polyhydantoints mit der Struktureinheit (I)



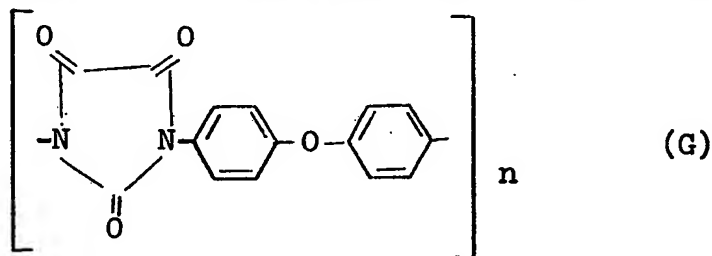
Le A 15 843

. 13 .

wurden in 89 g N-Methylpyrrolidon gelöst und mit 1 g Lithiumchlorid versetzt. Von der Lösung wurde, wie in Beispiel 1 ein 400  $\mu$  dicker Film gezogen und 30 Minuten bei 70°C behandelt. Die Membran zeigt einen Durchfluß von 110 l/m<sup>2</sup> d bei einer Entsalzung von 99,2 % für eine auf pH = 7 eingestellte 3,5 % NaCl-Lösung bei 130 atm.

#### Beispiel 10

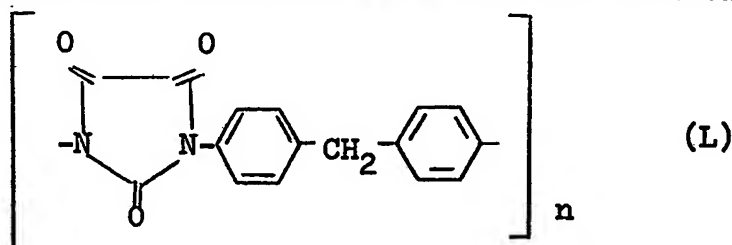
10 g eines Polyparabanates mit der Struktureinheit (G)



wurden in 88 g N-Methylpyrrolidon gelöst und mit 2 g Lithiumchlorid versetzt. Von der Lösung wurde, wie in Beispiel 1, ein 300  $\mu$  dicker Film gezogen und 30 Minuten bei 70°C behandelt. Die Membran zeigt einen Durchfluß von 400 l/m<sup>2</sup> d bei einer Entsalzung von 99,6 % für eine mit Salzsäure auf pH = 1 eingestellte 3,5 % NaCl-Lösung bei 130 atm.

#### Beispiel 11

10 g eines Polyparabanates mit der Struktureinheit (L)



wurden in 88 g eines Gemisches aus N-Methylpyrrolidon/Dimethylacetamid (1:1) gelöst und mit 2 g Lithiumchlorid versetzt. Von der Lösung wurde, wie in Beispiel 1, ein 300  $\mu$  dicker Film gezogen und 20 Minuten bei 80°C behandelt. Die Membran zeigt einen

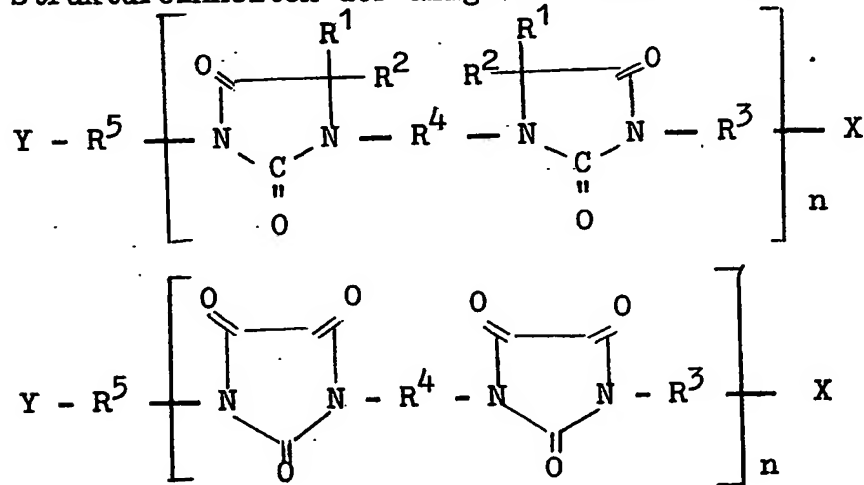
• 14.  
Durchfluß von  $250 \text{ l/m}^2$  d bei einer Entsalzung von 99 % für  
eine mit Salzsäure auf  $\text{pH} = 3$  eingestellte 3,5 % NaCl-Lösung  
bei 130 atm.

. 15 .

Patentansprüche

1. Asymmetrische, semipermeable Membranen aus cyclischen Polyharnstoffen.

2. Membranen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die cyclischen Polyharnstoffe Verbindungen mit wiederkehrenden Struktureinheiten der allgemien Formel sind:



wobei  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $\text{C}_1 - \text{C}_6$ -Alkyl oder  $\text{C}_3 - \text{C}_6$ -Cycloalkyl, oder zusammen mit dem C-Atom in 5-Stellung einen Cycloalkylrest mit 5 - 10 C-Atomen bedeuten und  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  unabhängig voneinander  $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ -Alkylen,  $\text{C}_3 - \text{C}_6$ -Cycloalkylen oder Arylen bedeuten, wobei diese Reste noch ein-  
man mit sich selbst oder mit einem anderen aufgeführten Rest über Brückenglieder verbunden sein und Äther, Ester und Säureamidgruppen enthalten können, und  $\text{R}^5$  eine Bindung oder einen Rest  $\text{R}^3$  bzw.  $\text{R}^4$  darstellt und X und Y eine Bindung, oder unabhängig voneinander die Gruppen

$\text{O} \parallel \text{C} - \text{OR}^6$ ,  $\text{O} \parallel \text{NH} - \text{C} - \text{OR}^6$ ,  $\text{O} \parallel \text{C} - \text{NH}_2$  oder  $-\text{OR}^6$  bedeuten, wobei  $\text{R}^6 = \text{Alkyl}$ ,  $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ -Alkyl,  $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ -Hydroxyalkyl oder  $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ -Alkoxyalkyl ist und  $n = 2, - 200$ , vorzugsweise 2 - 150, ist.



3. Asymmetrische, semipermeable Membranen nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus Polyhydantoinen bestehen.
4. Asymmetrische, semipermeable Membranen nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus Polyparabanaten bestehen.
5. Verwendung der Membranen nach Anspruch 1 - 3 zur Meerwasserentsalzung oder zur Trennung und Konzentrierung von Stoffgemischen.
6. Verwendung der Membranen nach Anspruch 1 - 3 im stark sauren Milieu bei pH-Werten von 0 - 4.
7. Verwendung der Membranen nach Anspruch 1 - 3 bei erhöhten Temperaturen.
8. Verwendung der Membranen nach Anspruch 1 - 3 bei Drucken bis zu 300 atm.